

8

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2922771号

(45) 発行日 平成11年(1999) 7月26日

(24) 登録日 平成11年(1999) 4月30日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号  
 G 1 1 B 5/708  
 5/716  
 5/842

F I  
 G 1 1 B 5/708  
 5/716  
 5/842 Z

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-346248  
 (22) 出願日 平成 5 年(1993) 12月22日  
 (65) 公開番号 特開平7-182650  
 (43) 公開日 平成 7 年(1995) 7 月21日  
 審査請求日 平成 9 年(1997) 6 月23日

(73) 特許権者 000003067  
 ティーディーケイ株式会社  
 東京都中央区日本橋 1 丁目13番 1 号  
 (72) 発明者 福島 清人  
 東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケイ株式会社内  
 (72) 発明者 飯島 定史  
 東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケイ株式会社内  
 (72) 発明者 角田 元幸  
 東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケイ株式会社内  
 (74) 代理人 弁理士 石井 陽一  
 審査官 中村 豊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体およびその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも 2 層の塗膜層を有し、  
 塗膜層の最上層が 0.2~0.5  $\mu\text{m}$  の厚さをもつ磁性層であり、この最上層の磁性層が、平均粒径が 0.1~0.3  $\mu\text{m}$  の無機物を含有する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒子を含み、  
 前記最上層磁性層の厚さ  $t$  と前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒子の平均粒径  $d$  とが、 $t/d=1\sim 4$  であり、  
 前記無機物を含有する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒子の含有量が、前記最上層の 0.4~16wt% であり、  
 前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒子に含有される無機物が、Si、Fe、Ti、W、Mg および Mn のうちの 1 種以上であり、  
 この無機物は粒子内部に含有されており、

2

前記無機物が、それぞれ  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MgO}$  および  $\text{MnO}$  に換算したとき、総計で前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒子の 0.05~5.0wt% 含有される磁気記録媒体。

【請求項 2】 前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒子が、アルミニウム化合物と無機化合物との混合物を焼成して得られたものであり、前記無機物が粒子内部に含有されている請求項 1 の磁気記録媒体。

【請求項 3】 前記塗膜層を、ウェット・オン・ウェット塗布方式により形成して請求項 1 または 2 の磁気記録媒体を得る磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、2 層以上の塗膜層を有する磁気記録媒体とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】オーディオ、ビデオ、フロッピーディスク、コンピュータ用テープ等の磁気記録媒体では、磁気ヘッドとの摺接による磁性層の損傷を防止するために、 $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $SiC$ 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $ZnO_2$ 等の非磁性無機材料粉末を添加することが一般に行われている。しかし添加する無機材料粒子の種類、粒子サイズ、添加量を適切に選ばないと、磁気ヘッドを損傷したり、磁気ヘッドの磨耗量を増大したり、磁気記録媒体の電磁変換特性を劣化させたりする。

【0003】このため、上記のような高硬度の非磁性無機材料粉末を選択し、これを単独でまたは組み合わせて添加して磁性層の補強を行なっている。しかし、近年ビデオテープやデジタル機器用テープ等の磁気記録媒体の要求性能の向上にともない、微粒子磁性粉の採用、高分散性結合剤の採用等により磁気記録媒体の表面の平滑化が進み、磁性層の耐久性、摩擦の安定性、ヘッド付着性等が劣化する傾向が強くなってきた。このため、より一層塗膜の耐久性を強化し、ヘッドクリーニング効果を向上させることが望まれている。

【0004】従来、一般に使用されてきた非磁性無機材料粉末をこのような高性能の磁気記録媒体に使用すると、電磁変換特性が悪化したり、補強効果が不十分なため、耐久走行で磁性層にダメージが発生したり、ヘッドクリーニング効果が不足するため、ヘッド付着が増加し、出力が低下する等の問題が生じる。

【0005】特公平4-59690号公報には、脂肪族化合物で粒子表面を被覆した非磁性粉末を用いることで、磁性層中での非磁性粉末の分散性が向上し、磁性層の平滑性を劣化させることなく耐磨耗性を改善させることが開示されている。しかし磁気記録媒体に対する要求性能が向上しているため、耐久性や磁気ヘッドのクリーニング効果等の点で十分とは言えない。

【0006】このため、本出願人は、特開平4-248119号公報において、無機物を含有した $\alpha-Al_2O_3$ を磁性層に分散させた磁気記録媒体を提案している。この提案によれば、無機物を含有した $\alpha-Al_2O_3$ を用いることで、これまでの非磁性無機材料粉末と比較してヘッドクリーニング効果が向上してヘッド付着が少なく、さらに磁性層の耐久性が向上し、スチルライフが向上した磁気記録媒体とすることができる。この際、この公報の実施例では $3\mu m$ の単層の磁性層を有するテープを用いている。

【0007】しかし、この媒体でもヘッド目詰まりやスチルライフの点で未だ不十分である。特に、使用したヘッドで製造後未走行のいわゆるバージンテープ或使用回数の少ないテープばかりを記録・再生しようとする、ヘッドクリーニング効果が不十分で、12巻程度以下のバージンテープ数でヘッド目詰まりが生じてしまい、実

際の使用上大きな問題となっている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、すぐれたヘッドクリーニング効果をもち、ヘッド目詰まりが減少し、未走行や使用回数の少ない状態で磨耗したヘッドで記録再生しても目詰まりの発生が少なく、すぐれた耐久性をもち、スチルライフの良好な磁気記録媒体とその製造方法を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(3)の本発明により達成される。

(1) 非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも2層の塗膜層を有し、塗膜層の最上層が $0.2\sim0.5\mu m$ の厚さをもつ磁性層であり、この最上層の磁性層が、平均粒径が $0.1\sim0.3\mu m$ の無機物を含有する $Al_2O_3$ の粒子を含み、前記最上層磁性層の厚さ $t$ と前記 $Al_2O_3$ の粒子の平均粒径 $d$ とが、 $t/d=1\sim4$ であり、前記無機物を含有する $Al_2O_3$ の粒子の含有量が、前記最上層の $0.4\sim16wt\%$ であり、前記 $Al_2O_3$ の粒子に含有される無機物が、 $Si$ 、 $Fe$ 、 $Ti$ 、 $W$ 、 $Mg$ および $Mn$ のうちの1種以上であり、この無機物は粒子内部に含有されており、前記無機物が、それぞれ $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $WO_3$ 、 $MgO$ および $MnO$ に換算したとき、総計で前記 $Al_2O_3$ の粒子の $0.05\sim5.0wt\%$ 含有される磁気記録媒体。

(2) 前記 $Al_2O_3$ の粒子が、アルミニウム化合物と無機化合物との混合物を焼成して得られたものであり、前記無機物が粒子内部に含有されている上記(1)の磁気記録媒体。

(3) 前記塗膜層を、ウェット・オン・ウェット塗布方式により形成して上記(1)または(2)の磁気記録媒体を得る磁気記録媒体の製造方法。

## 【0010】

【作用】本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも2層の塗膜層を有し、塗膜層の最上層が磁性層で、その厚さが、 $0.2\sim0.5\mu m$ であり、この最上層には平均粒径が $0.1\sim0.3\mu m$ の無機物を含有する $Al_2O_3$ 粒子を含む。

【0011】磁気記録媒体表面に研磨材を含有させることで、表面から突出した研磨材の作用により、磁気ヘッドとの摺接時に磁気ヘッドの表面を研磨し、ヘッド目詰まりを防止したり、摺接に対する磁性層の耐久性を向上させたりすることができる。

【0012】本発明で用いる無機物を含有する $Al_2O_3$ の粒子は、無機物と同時に焼成しており、無機物が $Al_2O_3$ と固溶した状態となっていて、さらにこれまで一般に用いられてきた研磨材と比較すると、端部が鋭角な形状となっている。このため、これまで用いられてきた研磨材より格段にすぐれたヘッドクリーニング効果が継続して得られ、さらにこの研磨材を用いた磁性層は磁

気ヘッドとの摺接に対する耐久性が著しく向上し、スチルライフが向上する。

【0013】このような非磁性無機粉末は、通常、ヘッドクリーニング効果や摺接に対する磁性層の耐久性を向上させる効果に加え、塗膜層の強度を補強する目的で添加されている。一般に、非磁性無機粉末の平均粒径に対して、含有する塗膜層厚さが十分に厚い場合、非磁性無機粉末は塗膜層中に埋没する量が多く、塗膜強度の補強効果は得られるが、塗膜層表面から突出する量が少なくなり、ヘッドクリーニング効果やスチルライフを向上させる効果は得られにくい。

【0014】本発明の磁気記録媒体は、前記特開平4-248119号公報によるものとは異なり、最上層磁性層の厚さを0.2~0.5 $\mu\text{m}$ とする。さらに、この最上層磁性層に用いる研磨材は平均粒径が0.1~0.3 $\mu\text{m}$ の無機物含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ である。この磁性層厚さと研磨材の平均粒径との関係により、含有率が同じであっても、最上層磁性層の表面から突出する無機物を含有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子の量が多くなる。このため、本発明で用いる無機物を含有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子の格段にす

【0015】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0016】本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも2層の塗膜層を有し、この塗膜層の最上層が0.2~0.5 $\mu\text{m}$ 以下の厚さをもつ磁性層であり、さらにこの最上層に平均粒径が0.1~0.3 $\mu\text{m}$ の無機物を含有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子（以下無機物含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と記載する）を含む。塗膜層のうち、最上層の磁性層を除く下層は、磁性層または非磁性層である。下層の磁性層または非磁性層は、1層または2層以上の構成をもつ。下層の塗膜層は、すべて磁性層であっても、磁性層と非磁性層とから構成されていても、あるいは非磁性層であってもよいが、非磁性層を設ける場合は、通常最下層だけを非磁性層とする。なお、本発明の磁気記録媒体は、このような塗膜層構成に加えて、非磁性支持体と下層磁性層あるいは非磁性層との接着性を向上させる目的で、下塗り層を設けたり、磁性層を塗布した非磁性支持体の他方の面上に、必要に応じてバックコート層を設けてもよい。

【0017】最上層磁性層に用いる無機物含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の平均粒径としては、通常0.1~0.3 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.20~0.30 $\mu\text{m}$ である。このような平均粒径とすることで、最上層磁性層の表面に突出して、す

ぐれたヘッドクリーニング効果とスチルライフを向上させる効果が得られる。平均粒径が0.1 $\mu\text{m}$ 未満となると、磁性層の補強効果が低下し、磁性層表面への突出の程度も低くなり、ヘッドクリーニング効果が臨界的に低下し、特に磨耗ヘッドとバージンテープとを用いたときの目詰まりの点で実用に耐えない。また、スチルライフも臨界的に劣化してしまう。また0.3 $\mu\text{m}$ をこえると、最上層磁性層の表面性が悪化し、電磁変換特性が低下してしまう。平均粒径は、通常、透過型電子顕微鏡により測定する。

【0018】さらに、本発明の磁気記録媒体の最上層磁性層の厚さ $t$ と無機物含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の平均粒径 $d$ とが、 $t/d=1\sim 4$ であり、より好ましくは $t/d=1.2\sim 3.8$ である。 $t/d$ をこの範囲とすることで、本発明の磁気記録媒体の格段にすぐれたヘッドクリーニング効果が顕著に得られ、さらにスチルライフが著しく向上する。 $t/d$ が小さすぎると最上層の表面性が悪化しやすくなるため、電磁変換特性が低下する傾向があり、一方、大きすぎると、最上層磁性層表面の無機物含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の突出の程度が低くなっていくため、ヘッドクリーニング効果が低下しやすくなり、スチルライフも劣化しやすくなる。

【0019】無機物含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の最上層磁性層中での含有量は、0.4~16wt%、より好ましくは3~12wt%である。含有量が少なすぎると、磁性層の補強効果が十分得られにくくなり、また磁性層表面への突出の程度も低くなるため、ヘッドクリーニング効果が得られにくくなり、スチルライフも劣化してくる。多すぎると、最上層磁性層の表面性が悪化しやすく、電磁変換特性が低下する傾向がある。

【0020】無機物含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含有する無機物は、Si、Fe、Ti、W、MgおよびMn等の元素を含む酸化物である。なお、無機物として特に好ましい元素は、これらのうち、Si、FeおよびTiである。

【0021】無機物含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含有する無機物の含有量としては、無機物をそれぞれ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MgO}$ および $\text{MnO}$ に換算したとき、総計で0.05~5.0wt%、より好ましくは0.08~2.0wt%である。このような無機物をこのような含有量で、例えば、後述する方法で含有させることで、より一層すぐれたヘッドクリーニング効果やスチルライフを向上させる効果をもつ研磨材が得られる。無機物含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の無機物の含有量が多すぎると、理由は明らかではないが、分散性が低下してくるため、電磁変換特性が低下しやすくなる。一方、少なすぎるとヘッドクリーニング効果等が低下し、スチルライフ、目詰まり等の効果が低下しやすくなる。

【0022】無機物は、無機物含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子表面に偏在していてもよいが、粒子中に均質に存在することが好ましい。なお、無機物は、酸化物の状態で $\text{Al}_2\text{O}_3$

。に固溶しているかあるいは $Al_2O_3$ 。結晶内に分散析出して存在する。

【0023】無機物含有 $Al_2O_3$ 。の製造方法はどのようなであってもよいが、好ましくは、アルミニウム化合物と無機化合物との混合物を焼成して製造する。例えば、アルミニウムハロゲン化物、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム化合物を含む溶液に、焼成後酸化物となる成分を均一に混合した後、中和法、再結晶法、炭酸水素アンモニウム等により炭酸塩として析出させる方法等によりアルミニウム化合物を得、これを焼成する10 方法。あるいは、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウムイソプロポキサイド、アルミニウムブトキサイド等のアルミニウムアルコキサイド、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム等のアルキルアルミニウム、アルミニウムカルボン酸塩およびアルミニウムジカルボン酸塩等の有機アルミニウム化合物を含む溶液に、焼成後酸化物となる成分を均一に混合した後、加水分解によりアルミニウム化合物を得た後、これを焼成する方法等がある。なお、焼成により酸化物となる無機物とは、例えば前記例示した20 好ましい無機物元素の水酸化物、硫酸塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物等が挙げられる。また、焼成条件は、 $1000\sim 1400^{\circ}C$ 程度の温度で、1～4時間程度とすればよい。

【0024】なお、このように製造した無機物含有 $Al_2O_3$ 。にかえて、 $Al_2O_3$ 。の表面を例えば前記無機物を用いて処理して前記無機物で被覆した無機物被覆型の研磨材や、このような処理を行わない通常の $Al_2O_3$ 。を用いても、記録信号の高密度化や短波長化にともなっ20 て、一層微細化した強磁性粉末や、高分散性の結合剤を使用した場合、目詰まりの改善やスチルライフの向上効果は得られない。

【0025】最上層磁性層に用いる強磁性粉末には特に制限はなく、例えば強磁性金属粉末やコバルト被着強磁性酸化鉄粉末、強磁性二酸化クロム微粉末、バリウムフェライト等の各種酸化物磁性粉末等が挙げられる。

【0026】強磁性粉末の形状は、針状、紡錘状、粒状、板状等通常用いられている形状であれば限定しないが、粒状、板状等の形状より、例えば針状あるいは紡錘状であれば、磁場配向処理の効果がより高く期待出来ること、磁性層自体の長手方向の強度が高まることなどから、好ましくは針状あるいは紡錘状である。

【0027】強磁性粉末の平均長径は $0.05\sim 0.6\mu m$ 、平均軸比2～20のものが好ましいが、さらに好ましくは、平均長径 $0.08\sim 0.4\mu m$ 、平均軸比4～15のものである。平均長径が大きすぎるとテープのバルクノイズが大きくなり、一方、小さすぎると磁気塗料中で磁性粉どうしの凝集がおこりやすい。また、磁性層に用いる強磁性粉末として強磁性金属粉末を用いる場合、強磁性の金属（Fe、Co、Ni等）あるいはその30

合金を75重量%以上、好ましくは80重量%以上含んでいてもよい。

【0028】この強磁性粉末の保磁力Hcは、 $300\sim 2500Oe$ 、さらに好ましくは $500\sim 2200Oe$ である。Hcが大きすぎると通常のヘッドで信号を記録することが困難になりやすく、小さすぎると短波長記録の再生出力が十分に得られなくなり好ましくない。また、飽和磁化 $\sigma_s$ は、 $50\sim 180emu/g$ で、好ましくは $60\sim 150emu/g$ である。 $\sigma_s$ が小さすぎると再生出力が低下しやすくなる。

【0029】磁性層中の強磁性粉末の含有量は、磁性層組成中の50～95wt%が好ましく、より好ましくは75～90wt%である。強磁性粉末の含有量が多すぎるとカレンダー加工による表面平滑性の改良が困難になる傾向があり、小さすぎると再生出力が低下しやすい。

【0030】本発明の磁気記録媒体の最上層磁性層は結合剤を含有する。用いる結合剤としては、通常用いられている熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂、電子線照射硬化型樹脂もしくはこれらの混合物等いずれであ30 ってもよい。

【0031】前記熱可塑性樹脂としては、例えば塩化ビニル-アクリル酸エステル系共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン系共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル系共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル系共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン系共重合体、メタクリル酸エステル-エチレン系共重合体、ポリ弗化ビニル-塩化ビニリデン-アクリロニトリル系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体（セルロースアセテートブチレート、セルロースダイアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース等）、スチレンブタジエン系共重合体、ポリエステル樹脂-クロロビニルエーテルアクリル酸エステル系共重合体、アミノ樹脂および合成ゴム系の熱可塑性樹脂などをあげることができる。これらは一種単独で使用してもよく、また、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0032】これらのうちで、好ましく用いられるものとしては、塩化ビニル系樹脂とポリウレタン樹脂とを組み合わせたものである。塩化ビニル系樹脂としてはイオウ（S）を極性基として含有するものが好ましく、特に硫酸基および／またはスルホン酸基が好ましい。硫酸基およびスルホン酸基としては、 $-SO_3Y$ 、 $-SO_3Y$ において、YがH、アルカリ金属のいずれであってもよいが、Y=Naで、 $-SO_3Na$ 、 $-SO_3Na$ であることが特に好ましい。これら硫酸基、スルホン酸基はいずれか一方であっても、両者を含有するものであってもよく、両者を含むときにはその比は任意である。40 50

【0033】また、ポリウレタン樹脂は、SまたはP含有極性基を含有してもよい。このようなS含有基としては $-SO_3Y$ （スルホン酸基）、 $-SO_4Y$ （硫酸基）、リン酸含有極性基としては、ホスホン酸基 $=PO_3Y$ 、ホスフィン酸基 $=PO_2Y$ 、亜ホスフィン酸基 $=POY$ （YはHまたはアルカリ金属）の1種以上が好ましいが、このうちYとしては特にNaが好ましく、これらの極性基は、原子として分子中に0.01~10重量%、特に0.02~3重量%含まれていることが好ましい。これらは骨格樹脂の主鎖中に存在しても、分岐中に存在してもよい。

【0034】また、前記熱硬化性樹脂または反応型樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、アクリル系反応樹脂、高分子量ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーとの混合物、メタクリル酸塩共重合体とジイソシアネートプレポリマーとの混合物、尿素ホルムアルデヒド樹脂およびポリアミン樹脂等があげられる。これらは一種単独で使用してもよく、また、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0035】また、上記の結合剤を用いる際、非磁性下地層には架橋剤も含まれていることが好ましく、架橋剤としては、各種ポリイソシアナート、特にジイソシアナートを用いることができ、特に、トリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、メチレンジイソシアナートの1種以上が好ましい。これらの架橋剤は、トリメチロールプロパン等の水酸基を複数有するものに変性した架橋剤またはジイソシアネート化合物3分子が結合したイソシアヌレート型の架橋剤として用いることが特に好ましく、結合剤樹脂に含有される官能基等と結合して樹脂を架橋する。架橋剤の含有量は樹脂100重量部に対し、10~30重量部とすることが好ましい。このような、熱硬化性樹脂を硬化するには、一般に加熱オープン中で50~70℃にて12~48時間加熱すればよい。

【0036】さらにまた結合剤としては、電子線照射硬化型化合物を硬化したもの、すなわち電子線照射硬化型樹脂を用いたものも好適である。電子線照射硬化型化合物の具体例としては、例えば無水マレイン酸タイプ、ウレタン（メタ）アクリルタイプ、エポキシ（メタ）アクリルタイプ、ポリエステル（メタ）アクリルタイプ、ポリエーテル（メタ）アクリルタイプ、ポリウレタン（メタ）アクリルタイプ、ポリアミド（メタ）アクリルタイプ等の不飽和プレポリマー；エーテル（メタ）アクリルタイプ、ウレタン（メタ）アクリルタイプ、エポキシ（メタ）アクリルタイプ、燐酸エステル（メタ）アクリルタイプ、アリアルタイプおよびハイドロカーボントタイプ等の多官能モノマー等があげられる。これらは一種単独で使用してもよく、また二種以上を組み合わせ使用

してもよい。

【0037】これら磁性層中の結合剤の含有量は、通常、強磁性粉末100重量部に対して10~30重量部、より好ましくは15~25重量部である。含有量が少なすぎると磁性層の強度が低下して例えば走行耐久性が低下しやすい。一方多すぎると強磁性粉末量が減少するため電磁変換特性が低下しやすくなる。

【0038】さらに最上層磁性層中には、上記無機物含有 $Al_2O_3$ のほかに、一般に研磨材として用いられている $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、グラファイト、 $CaO$ 、 $SiO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $ZnO$ 、 $MgO$ 、窒化ホウ素、 $TiC$ 等の無機非磁性粉末等を含有させてもよい。このような研磨材を共存させる場合は、これらの研磨材の含有量は、無機物含有 $Al_2O_3$ を合わせた全研磨材中の40wt%以下が好ましい。また、磁性層中には、必要に応じ、界面活性剤等の分散剤、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、その他の通常用いられる各種添加物を添加してもよい。

【0039】最上層磁性層の厚さは、0.2~0.5 $\mu m$ 、好ましくは0.3~0.5 $\mu m$ とする。磁性層が0.2 $\mu m$ 未満の厚さでは、最上層磁性層の表面性が悪化し、電磁変換特性が低下してしまう。磁性層の厚さが0.5 $\mu m$ をこえると、含有する無機物含有 $Al_2O_3$ が最上層磁性層に埋没する量が多くなり、塗膜層表面から突出する量が少なくなって、ヘッドクリーニング効果が臨界的に低下し、特に磨耗ヘッドとバーজনテープとを用いたときの目詰まりの点で実用に耐えない。またスチルライフも臨界的に低下してしまう。また、記録波長が短い場合、自己減磁損失が大きくなり、オーバーライト特性も悪化する。

【0040】本発明の磁気記録媒体の下層塗膜層が磁性層である場合、下層の磁性層の構成は最上層磁性層の構成とほぼ同様とすればよい。ただし、ヘッドクリーニング効果やスチルライフの向上のために最上層磁性層に含有する無機物含有 $Al_2O_3$ は、下層磁性層に用いてもよいが、下層中の非磁性無機粉末は主として塗膜の強度を向上させるために添加されるもので、前記一般に研磨材として用いられている無機非磁性粉末等を含有させてもよい。また、下層、特に最上層磁性層と接する下層塗膜層には磁気記録媒体の帯電を防止するために、カーボンブラックのような帯電防止剤を含有させることが好ましい。

【0041】下層塗膜層が非磁性層を含む場合、非磁性層には強磁性粉末にかえて非磁性粉末を用いた以外は、前記下層磁性層組成と同様としてもよい。非磁性粉末には各種無機粉末を用いることができ、例えば針状の非磁性酸化鉄（ $\alpha-Fe_2O_3$ ）などを用いることができる。ただし、球状の超微粒子酸化鉄を用いることにより高分散性とすることができ、非磁性層における粒子の充

填率を大きくすることができる。このため、非磁性層自体の表面性が良好し、ひいては最上層磁性層の表面性が良好となり、電磁変換特性が向上する。この他、特開昭 63-191315号、同63-191318号公報に開示されるような針状の $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ や、球状の酸化チタン等の各種非磁性粉末を用いてもよい。また、非磁性層が最上層磁性層と接する場合は、帯電を防止するために、カーボンブラックのような帯電防止剤を含有させることが好ましい。

【0042】非磁性層に用いる結合剤、溶剤、研磨材、潤滑剤等は、前述した下層磁性層に用いたものと同様のものであってもよい。

【0043】下層の塗膜層としては、磁性層、非磁性層を含めて2層以上の態様も含むが、塗膜層の層厚は、総計で好ましくは1.5~2.5 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは1.8~2.2 $\mu\text{m}$ である。下層が薄すぎると、非磁性支持体の表面性の影響を受けやすくなり、その結果、下層の表面粗度が悪化して上層の表面粗度も悪化しやすくなり、電磁変換特性が低下する傾向にある。また、光透過率が高くなるので、テープ端を光透過率の変化により検出する場合に問題となる。また、下層をある程度以上厚くしても、性能は特に向上しない。

【0044】このような最上層磁性層組成と下層磁性層組成や下層非磁性層組成との成分を用いて塗料を作製するが、塗料調製時に用いる溶剤としては特に制限はなく、結合剤の溶解性および相溶性等を考慮して適宜選択すればよい。例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、イソプロピルエーテル、エチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、テトヒドロフラン、フルフラール等のフラン類等、ジメチルフォルムアミド、ビニルピロリドン等の希釈剤ないし溶剤が挙げられる。これらの溶剤等を単一溶剤またはこれらの混合溶剤として用いればよい。また、塗料中の溶剤の含有量や溶剤の混合比率等に特に制限はなく、塗料の\*

#### 〔最上層磁性層用塗料組成〕

強磁性粉末 ( $\text{Co}-\text{FeO}_x$ : $1.33 \leq x \leq 1.50$ ; BET 50 $\text{m}^2/\text{g}$ )	100重量部
塩化ビニル系共重合体 (MR110 : 日本ゼオン社製)	10重量部
ポリウレタン系樹脂 (N-2304 : 日本ポリウレタン社製)	10重量部
無機物含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (研磨材)	表1に示す
脂肪酸	0.5重量部
脂肪酸エステル	0.5重量部
メチルエチルケトン	350重量部

【0051】上記組成物をボールミルに投入して攪拌分散させ、分散後さらにポリイソシアネート (コロネート L : 日本ポリウレタン社製) を3重量部添加して攪拌混合し、最上層磁性層用塗料を調製した。なお、無機物含

\*組成、調製方法あるいは塗布方法等を考慮して適宜決定すればよく、これらの組成成分と溶剤等を混合する方法にも特に制限はない。

【0045】このような構成の塗膜層になるように磁性塗料あるいは非磁性層用塗料を非磁性支持体へ塗布するが、非磁性支持体として用いる材質には特に制限はなく、目的に応じて各種可撓性材質、各種剛性材質から選択し、各種規格に応じてテープ状などの所定形状および寸法とすればよい。例えば、可撓性材質としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネートなどの各種樹脂が挙げられる。

【0046】塗布方法としては、通常用いられている方法であればどのような方法であってもよく、特に限定されない。非磁性支持体上に磁性層を含む2層以上の塗膜層を塗布する際は、2層以上の塗膜層を湿潤状態で重畳塗布するいわゆるウェット・オン・ウェット塗布方法、あるいは非磁性支持体上に1層を塗布し、この塗膜層を乾燥後にさらに上層を塗布するいわゆるウェット・オン・ドライ塗布方法等いずれも用いることができるが、特に生産性がすぐれている等の理由で、好ましくはウェット・オン・ウェット塗布方法により塗布する。この場合、上層塗布時に下層中には有機溶剤の10%以上が残存していることが好ましい。

【0047】また、用いる塗布手段としては、例えばグラビアコート法やリバースロールコート法等いずれの方法であってもよいが、操作性や生産性が高い等の理由からダイノズルコーターを用いる方法が好ましい。

【0048】なお、本発明の磁気記録媒体に対して用いる磁気ヘッドとしては、積層型、MIG型あるいはリング型等いずれであってもよいが、これらヘッドのギャップ部の付き出し量が5~10 $\mu\text{m}$ 程度まで磨耗したときにすぐれた目詰まり防止効果をもつ。

#### 【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 【0050】実施例1

有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒径、磁性層中での含有量、無機物の種類および無機物含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中の無機物の含有量は表1に示す。

#### 【0052】

## 〔下層磁性層用塗料〕

強磁性粉末 ( $\text{Co}-\text{FeO}_x$ : $1.33 \leq x \leq 1.50$ : BET $35\text{m}^2/\text{g}$ )	100重量部
塩化ビニル系共重合体 (MR110 : 日本ゼオン社製)	10重量部
ポリウレタン系樹脂 (N-2304 : 日本ポリウレタン社製)	10重量部
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	4重量部
カーボンブラック	10重量部
脂肪酸	0.5重量部
脂肪酸エステル	0.5重量部
メチルエチルケトン	400重量部

【0053】上記組成物をボールミルに投入して攪拌分散させ、分散後さらにポリイソシアネート（コロネート L : 日本ポリウレタン社製）を3重量部添加して攪拌混合し、下層磁性層用塗料を調製した。

【0054】〔下層非磁性層用塗料組成〕強磁性粉末にかえて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いたほかは上記下層磁性層用塗料組成と同じ組成とし、同様に下層非磁性層用塗料を調製した。

【0055】上記調製した最上層磁性層用塗料と下層塗膜層用（磁性層用および非磁性層用）塗料とを用い、ダイノズルコーターによりウェット・オン・ウェット塗布方法で、非磁性支持体上に2層同時塗設し、カレンダー加工、熱硬化、1/2インチ幅への切断の各工程を経て試料番号1~11の120分用のVHS用の磁気テープを作成した。なお、熱硬化後の塗膜層厚は下層塗膜層が2.0 $\mu\text{m}$ 、最上層磁性層が0.4 $\mu\text{m}$ であった。

【0056】下記に示す方法で、得られた磁気テープ試料の電磁変換特性としてY-S/N、C-S/Nを測定し、目詰まりの評価として、〔条件①〕高温高湿環境下での繰り返し走行試験、および〔条件②〕磨耗した磁気ヘッドを用いた目詰まり試験を行ない、さらにスチルライフの評価を行なった。結果を表1にまとめて示す。

## 【0057】＜電磁変換特性＞

Y-S/N: ローデンシュワルツ社製ノイズメーター UPSF2と、日本ビクター社製VTR BR7000Aとを用い、50%ホワイト信号を記録、再生し、日本

ビクター社製標準テープ（VRT-2）との差をdB表示した。

【0058】C-S/N: ローデンシュワルツ社製ノイズメーター UPSF2と、日本ビクター社製VTR BR7000Aとを用い、クロマ信号を記録、再生し、日本ビクター社製標準テープ（VRT-2）との差をdB表示した。

## 【0059】＜目詰まり評価試験＞

〔条件①〕主に磁性層の耐久性の劣化による目詰まりを評価する目的で、60℃、80%の高温高湿環境下で走向を繰り返し、目詰まりが発生した時点のパス回数を示した。なお、目詰まり発生判定は、記録したカラーバー信号の再生出力が30%低下したときを基準とした。

【0060】〔条件②〕主にヘッドクリーニング効果を評価する目的で、付きだし量を10 $\mu\text{m}$ まで磨耗させたヘッドを松下製VTR NV-FS800に装着し、得られた製造後未走行の試料テープを複数巻用い、まず1巻ごとにカラーバー信号を記録し、これを再生する走行を連続的に行ない、目詰まりが発生するまでのテープの巻数で表わした。なお、目詰まり発生判定は、〔条件①〕と同様とした。

【0061】＜スチルライフ評価試験＞-10℃の環境下でスチル状態で出力が初期と比較して70%低下するまでの時間を示した。

## 【0062】

【表1】

表 1

試料番号	無機物含有 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			t/d	最上層磁性層 研磨材含有量	下層塗膜層 種 類	電磁変換特性		目詰まり評価		スチルライフ評価 (-10℃) (分)
	粒径 (μm)	含有元素 種類	無機物 含有量 (wt %)				Y-S/N (dB)	C-S/N (dB)	条 件 ①	条 件 ②	
									バ ス 回 数	目 詰 ま り 発 生 に 至 る 巻 数	
1	0.11	Si	0.12	3.6	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
2	0.22	Si	0.12	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
3	0.22	Si	0.12	1.8	0.5	磁性層	+3.2	+3.2	200以上	17	120以上
4	0.22	Si	0.12	1.8	15.0	磁性層	+2.8	+2.8	200以上	20以上	120以上
5	0.28	Si	0.12	1.4	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
6	0.22	Fe	0.5	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
7	0.22	Si+Fe	0.5+0.5	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
8	0.22	Ti	1.0	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
9	0.22	Si	0.12	1.8	7	非磁性層	+3.0	+3.0	200以上	20以上	120以上
10 (比較) *	0.07	Si	0.12	5.7	7	磁性層	+3.2	+3.3	120	7	60
11 (比較) *	0.35	Si	0.12	1.1	7	磁性層	+1.8	+1.8	200以上	20以上	120以上
21 (比較)	0.22	*----	----	1.8	7	磁性層	+3.0	+3.0	55	5	55
22 (比較)	0.22	*----	----	1.8	7	非磁性層	+3.0	+3.0	55	5	55

\*) 本発明範囲を外れる条件

## 【0063】比較例1

最上層磁性層に用いた無機物含有  $Al_2O_3$  にかえて、未処理の  $\alpha-Al_2O_3$  (従来品) を用いたほかは、実施例1と同様にして試料番号21、22のVHS用の磁気テープを作成した。

【0064】得られた磁気テープ試料を実施例1と同様にして電磁変換特性、目詰まり評価試験およびスチルライフ評価試験を行なった。結果を表1にまとめて示す。

## 【0065】実施例2

最上層磁性層および下層磁性層の塗膜層の厚さを表2に\*

20\*示す厚さとし、他は表1に示す試料番号2と同様の塗料組成として試料番号31~36のVHS用の磁気テープを作成した。

【0066】得られた磁気テープ試料を実施例1と同様にして電磁変換特性、目詰まり評価試験およびスチルライフ評価試験を行なった。結果を表2にまとめて示す。なお、電磁変換特性は実施例1の試料番号2と同様であった。

## 【0067】

【表2】

表 2

試料番号	最上層磁性層		t/d	下層塗膜層		目詰まり評価		スチルライフ評価 (-10℃) (分)
	厚さ ( $\mu\text{m}$ )			厚さ ( $\mu\text{m}$ )		条件①	条件②	
						パス回数	目詰まり発生 に至る巻数	
31 (比較)	1.5	6.8	2.0		150	9	110	
32 (比較)	0.8	3.6	2.0		170	10	110	
33 (比較)	0.6	2.7	2.0		180	12	110	
34	0.5	2.3	2.0		200以上	20以上	120以上	
35	0.4	1.8	2.0		200以上	20以上	120以上	
36	0.3	1.4	2.0		200以上	20以上	120以上	
41 (比較)	2.4	10.9	—		150	9	100	

## 【0068】比較例2

最上層磁性層の厚さを2.4 $\mu m$ とし、磁性塗料の組成を表1に示す試料番号2の最上層磁性層と同様とし、非磁性支持体上に最上層磁性層のみを単層の構成とし、その他は実施例1と同様にして試料番号41のVHS用の磁気テープを作成した。

【0069】得られた磁気テープ試料を実施例1と同様にして電磁変換特性、目詰まり評価試験およびスチルライフ評価試験を行なった。結果を表2にまとめて示す。なお、電磁変換特性は、Y-S/Nが+3.0dB、C-S/Nが+3.0dBであった。

50 【0070】比較例3



最上層磁性層に用いた無機物含有  $Al_2O_3$  にかえて、  
Si、Fe および Ti の酸化物により  $\alpha-Al_2O_3$  表面を被覆した研磨材を用いたほかは、実施例 1 と同様にして試料番号 51～53 の VHS 用の磁気テープを作成した。

\*  
表 3

\*【0071】得られた磁気テープ試料を実施例 1 と同様にして電磁変換特性、目詰まり評価試験およびスチルライフ評価試験を行なった。結果を表 3 にまとめて示す。

【0072】

【表 3】

試料番号	無機物含有Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		最上層磁性層 研磨材含有量 (wt%)	下層塗膜層 種類	電磁変換特性		目詰まり評価		スチルライフ評価 (-10℃) (分)	
	粒径 (μm)	含有元素 種類 無機物 含有量 (wt %)			Y-S/N (dB)	C-S/N (dB)	条件① パス回数	条件② 目詰まり発生 に至る巻数		
5 1 (比較)	0.22	* Fe被覆型	0.5	7	磁性層	+3.0	+3.0	95	6	75
5 2 (比較)	0.22	* Si被覆型	0.12	7	磁性層	+3.0	+3.0	95	6	74
5 3 (比較)	0.22	* Ti被覆型	1.0	7	磁性層	+3.0	+3.0	95	6	75

\*) 本発明範囲を外れる条件

【0073】表 1、表 2 および表 3 に示すように、本発明の研磨材を最上層磁性層に用いた磁気記録媒体は、電磁変換特性、目詰まり評価試験およびスチルライフ試験の結果がすぐれており、特に目詰まり評価試験〔条件②〕のヘッドクリーニング効果がすぐれていることがわかる。従来の研磨材や被覆型の研磨材を用いたものは目詰まりおよびスチルライフが劣り、さらに最上層磁性層※

の層厚を厚くし、単層構成としたものもヘッドクリーニング効果が劣り、また、磁性層の耐久性劣化による目詰まりおよびスチルライフが劣ることがわかる。

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、すぐれたヘッドクリーニング効果を持ち、すぐれた耐久性とスチルライフの良好な磁気記録媒体を提供することができる。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平 3-165312 (J P, A)  
特開 平 3-86918 (J P, A)  
特開 平 4-47522 (J P, A)  
特開 平 4-248119 (J P, A)  
特開 平 5-6529 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. <sup>8</sup>, D B 名)  
G11B 5/708  
G11B 5/716  
G11B 5/842